УСКОРЕННОЕ ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ТИТРОВАНИЯ В СРЕДЕ MAPLE

Стецик Василий Васильевич,
доцент, кандидат химических наук

Лыков Андрей Сергеевич,
магистрант

Цыбулько Валерий Андреевич
доцент, кандидат физико-математических наук
Донецкий национальный университет, Украина, г. Донецк

ACCELERATED CONSTRUCTION OF TITRATION CURVES IN THE MAPLE ENVIRONMENT

Stetsyk Vasily,
associate Professor, Candidate of Chemistry

Lykov Andrey,
undergraduate

Tsybulko Valery
associate Professor, candidate of physical and mathematical sciences
Donetsk national university, Ukraine, Donetsk

Аннотация

Приведена методика ускоренного построения кривых титрования с применением математической компьютерной программы Maple. Методика основана на исключении лишних неизвестных величин из системы алгебраических уравнений и построении графической зависимости между нужными величинами. Рассмотрено титрование смесей двух компонентов, в том числе смешанное титрование.

Abstract

The method of accelerated construction of titration curves using the mathematical computer program Maple is presented. The method is based on the exclusion of unnecessary unknown quantities from the system of algebraic equations and the construction of a graphical relationship between the desired quantities. Titration of mixtures of two components is considered, including mixed titration.

Ключевые слова: кислотно-основное титрование , осадительное титрование, построение кривых титрования, моделирование титрования.

Keywords: acid-base titration, precipitation titration, construction of titration curves, simulation of titration.

Введение. Характеристики кривых титрования, особенно скачков на кривых – основа методики титриметрического определения, позволяющая прогнозировать его основные характеристики. Строго проведенное моделирование процесса титрования дает вполне надежные результаты, если известны надежные характеристики определяемых веществ и титранта (обычно это константы равновесия).

В литературе получил распространение способ построения кривых титрования, состоящий в вычислении достаточного числа точек кривой и соединения их в кривую титрования с помощью специальной функции [1]. Но в целях экономии времени имеет смысл применить способ построения кривых непосредственно по уравнению, выражающему искомую зависимость между регистрируемой величиной (в кислотно-основном титровании это обычно pH) и аргументом (чаще это объем титранта). В литературе такой ускоренный способ построения кривых представлен недостаточно, в работе по математическим методам в химии [2] рассмотрен лишь простейший пример такого построения с помощью математической компьютерной программы Mathcad.

Цель работы – исследовать способ построения кривых кислотно-основного и осадительного титрования с использованием широко апробированной системы компьютерной математики Maple. посредством исключения лишних неизвестных из системы уравнений и сравнить по основным показателям с построением кривых на основе массива данных.

Изложение основного материала исследования

Титрование умеренно слабой кислоты в воде. Способы ускоренного построения кривых рассмотрим на нескольких примерах.

Пример 1. Построить кривую титрования 100 мл 0.02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ раствором 0.05 М NaOH в водном растворе.

Составляем систему уравнений, выражающих константу диссоциации бензойной кислоты, ионное произведение воды, материальный баланс, условие электронейтральности. Численные значения используемых констант в разных справочниках согласуются [3, 4]. Обозначаем концентрации соединений через $x1 = [\text{H}^+]$, $x2 = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$, $x3 = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ и т. д. и вводим систему алгебраических уравнений в программу Maple в следующем виде:

```
restart : with(RealDomain), solve : f1 :=  $\frac{x1 \cdot x2}{x3} = 6.3 \cdot 10^{-5}$  : f2 :=  $x2 + x3$ 
=  $\frac{0.02 \cdot 100}{100 + V}$  : f3 :=  $x1 \cdot x4 = 1 \cdot 10^{-14}$  : f4 :=  $x1 + \frac{0.05 \cdot V}{100 + V} = x2 + x4$  :
eliminate( { f1, f2, f3, f4 }, { x2, x3, x4 } ) .
```

В приведенной системе уравнений дробь $0.02 \cdot 100 / (100 + V)$ выражает общую концентрацию бензоата ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$) в титриметрической системе с учетом разбавления титрантом, а дробь $0.05 \cdot V / (100 + V)$ выражает общую концентрацию титранта в системе с учетом разбавления. Приведенная выше функция *eliminate* позволяет исключить из системы уравнений указанные 3 переменные величины ($x2$, $x3$, $x4$). После операции с функцией *eliminate* получаем 4 уравнения, для дальнейшей работы выбираем уравнение, не содержащее исключенные переменные величины ($x2$, $x3$, $x4$). В выбранном уравнении, содержащем из переменных только $x1 = [\text{H}^+]$ и V , необходимо еще заменить $x1$

$$\text{subs}(x1 = 10^{-\text{pH}}, a) ,$$

на pH, поскольку последняя величина фигурирует в кривой титрования. Полученное после этой замены уравнение уже полностью пригодно для построения кривой титрования ускоренным методом, т. е. без вычисления массива точек. Когда функция выражена неявно, для построения графика используют функцию *implicitplot* математической компьютерной программы

Maple. Команда *numpoints* указывает количество точек, формирующих кривую, без этой команды график будет шероховатый. Понятно, число заданных точек должно быть достаточно большим.

Отметим, что при достаточном опыте основные характеристики кривой титрования на рис. 1 можно оценить и без их вычисления. Хороший скачок на кривой дает широкий выбор индикаторов титрования с показателем титрования около 8 (тропеолин 000, крезоловый красный и др.). Мы строили кривую титрования бензойной кислоты, но фактически кривая на рис.1 достаточно точно характеризует титрование и других кислот с близкими константами диссоциации.

> restart;with(plots,implicitplot);
[implicitplot]

implicitplot({ 1.000000000 10⁶ (10^{-pH})³ V + 50063. (10^{-pH})² V
+ 1.000000000 10⁸ (10^{-pH})³ + 3.149999990 10^{-pH} V + 6300. (10^{-pH})²
- 6.300000000 10⁻¹³ V - 126.0000010 10^{-pH} - 6.300000000 10⁻¹¹ } ,
V = 0 ..60, pH = 0 ..13 , numpoints = 10000)

Титрование смеси сильной и слабой кислот в воде. Рассмотрение на предыдущем примере позволило отработать методику построения. Но применение такой мощной системы компьютерной математики, как Maple, позволяет строить и анализировать кривые титрования и в более сложных системах и тем самым приблизиться к реальным системам.

Пример 2. Построить кривую титрования 100 мл смеси (0.1 М HCl + 0.1 М CH₃COOH) раствором 0.1 М NaOH в водном растворе.

Как и в предыдущем примере составляем систему уравнений, выражающих константу диссоциации уксусной кислоты, ионное произведение воды, материальный баланс, условие электронейтральности. Численные значения используемых констант в разных справочниках согласуются [3, 4]. В исходную систему уравнений сразу вводим нужные для построения кривой титрования величины, обозначаем концентрации соединений через $10^{-pH} = [H^+]$, $x_2 =$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $x_3 = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ и т. д. и вводим систему алгебраических уравнений в программу Maple в следующем виде:

```
> restart : with(RealDomain), solve : f1 :=  $\frac{10^{-pH} \cdot x_2}{x_3} = 1.74e-5$  : f2 :=  $10^{-pH}$ 
 $\cdot x_4 = 1 \cdot 10^{-14}$  : f3 :=  $x_2 + x_3 = \frac{0.1 \cdot 100}{100 + V}$  : f4 :=  $10^{-pH} + \frac{0.1 \cdot V}{100 + V}$ 
=  $\frac{0.1 \cdot 100}{100 + V} + x_2 + x_4$  :
```

```
eliminate( { f1, f2, f3, f4 }, { x2, x3, x4 } );
```

Приведенная выше функция *eliminate* позволяет исключить из системы уравнений указанные 3 переменные величины (x_2 , x_3 , x_4). После операции с функцией *eliminate* получаем 4 уравнения, для дальнейшей работы выбираем уравнение, не содержащее исключенные переменные величины (x_2 , x_3 , x_4). Выбранное уравнение содержит из переменных только pH и V и уже пригодно для построения кривой титрования с помощью функции *implicitplot* математической компьютерной программы Maple.

Построенная кривая титрования (рис.2) содержит первый непригодный для точного индикаторного титрования скачок и второй скачок, позволяющий с индикатором точно определить сумму двух кислот (индикаторы с показателем титрования 7.5-9 крезоловый красный, ксиленовый синий и др.). Первый скачок, если бы титрование проводили потенциометрически и мы имели в той области достаточный набор точных измерений, можно проанализировать методами математического анализа и найти координаты первой точки эквивалентности с хорошей точностью, методы такого анализа изложены в литературе [1]. Но при быстром построении кривой такого массива точек нет, но можно попытаться подобрать для раздельного определения компонентов данной смеси дифференцирующий растворитель.

На расчет кривой титрования на рис. 2 способом по массиву данных затрачивается 30 минут, на расчет ускоренным способом – 7 минут.

```
> restart : with(plots, implicitplot)
```

[\[implicitplot\]](#)

> $\text{implicitplot}\left(\left\{5.0000000 \cdot 10^6 \cdot 10^{-pH} V \left(10^{-1 \cdot pH}\right)^2\right.\right.$
 $+ 5.000000000 \cdot 10^8 \cdot 10^{-pH} \left(10^{-1 \cdot pH}\right)^2 + 87. \cdot 10^{-pH} V 10^{-1 \cdot pH}$
 $+ 5.000000 \cdot 10^5 \left(10^{-1 \cdot pH}\right)^2 V + 8700. \cdot 10^{-pH} 10^{-1 \cdot pH}$
 $- 5.00000000 \cdot 10^7 \left(10^{-1 \cdot pH}\right)^2 + 8.699999950 V 10^{-1 \cdot pH}$
 $\left.- 1740.000005 \cdot 10^{-1 \cdot pH} - 8.700000000 \cdot 10^{-13} V - 8.700000000 \cdot 10^{-11}\right\},$
 $V=0 \dots 260, pH=0 \dots 14, \text{numpoints}=100000)$

Рис. 1. Кривая титрования 100 мл 0.02 М $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ раствором 0.05 М NaOH в воде.

Рис. 2. Кривая титрования 100 мл смеси 0.1 М HCl и 0.1 М CH_3COOH раствором 0.1 М NaOH в воде.

Титрование смеси двух кислот в дифференцирующем растворителе.

Одним из наиболее широко применяемых неводных растворителей, обладающих дифференцирующими свойствами, является этанол.

Пример 3. Построение кривой титрования 100 мл смеси (0.1 М HCl + 0.1 М CH_3COOH) раствором 0.1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в этаноле.

Последовательность операций при построении кривой титрования в этанольном растворе такая же, как в водном, отличия состоят в значениях констант, которые взяты из справочника [4]. Этилат натрия в этанольном растворе является сильным основанием и применяется для титрования кислот, а соляная кислота становится кислотой средней силы, константа автопротолиза этанола равна $8 \cdot 10^{-20}$. В уравнениях обозначаем переменные через $10^{-pH} = [\text{H}^+]$, $x1 = [\text{Cl}^-]$, $x2 = [\text{HCl}]$, $x3 = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $x4 = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ и т. д. и вводим

систему уравнений в программу Maple. Исключаем лишние переменные ($x1$, $x2$, $x3$, $x4$, $x5$) с помощью функции *eliminate* и строим кривую титрования (рис.3) с функцией *implicitplot* компьютерной программы Maple. Само уравнение для построения кривой мы не приводим, поскольку оно довольно громоздкое, а кривая титрования хорошо иллюстрирует результат.

Визуальная оценка кривой титрования (рис.3) подтверждает возможность индикаторной регистрации обоих конечных точек титрования (КТТ), т. е. возможность раздельного определения обох компонентов. Первая КТТ может быть зарегистрирована с индикатором 2,5-динитрофенолом (характеристика индикатора дана в [5, с. 129 - 132], его окраска переходит в желтую. Вторая КТТ может быть зафиксирована фенолфталеином, который в спиртовых растворах переходит в сине – фиолетовую окраску [5, с. 135].

```
> restart : with(RealDomain), solve : C1 :=  $\frac{0.1 \cdot 100}{100 + V}$  : C2 := C1 : C3
:=  $\frac{0.1 \cdot V}{100 + V}$  : f1 :=  $\frac{10^{-pH} \cdot x1}{x2} = 1e-2$  : f2 :=  $\frac{10^{-pH} \cdot x3}{x4} = 4.8e-11$  :
f3 :=  $10^{-pH} \cdot x5 = 8e-20$  : f4 :=  $x1 + x2 = C1$  :
>
f5 :=  $x3 + x4 = C2$  : f6 :=  $10^{-pH} + C3 = x1 + x3 + x5$  : eliminate( {f1, f2, f3,
f4, f5, f6}, {x1, x2, x3, x4, x5} )
```

Смешанное кислотно – основное и осадительное титрование в воде.
 При смешанном титровании в одной системе протекают одновременно титриметрические реакции разных типов. Кроме некоторой экономии времени и реактивов смешанное титрование может принципиально влиять на процесс, когда одна титриметрическая реакция смещает равновесие второй реакции и увеличивает полноту ее протекания. В приведенном ниже примере в колбе для титрования протекают одновременно реакции осадительная и кислотно-основная.

Пример 4. Титрование 100.0 мл смеси 0.1 М H_2SO_4 и 0.1 М Na_2SO_4 раствором 0.1 М $Ba(OH)_2$ в водном растворе.

Составим систему алгебраических уравнений, обозначаем $x1=[Ba^{2+}]$, $x2=[SO_4^{2-}]$, $x3=[H^+]$, $x4=[OH^-]$, $x5=C_{oc} (BaSO_4)$. Последняя величина обозначает количество молей указанного осадка в расчете на литр равновесного раствора. Эта величина необходима для составления материального баланса в гетерогенных системах.

Задачу будем решать в 2 самостоятельных частях, один раз для нахождения зависимости $pBa = pX$ от объема титранта, второй раз – для нахождения зависимости $pH = pX$ от объема. Обе зависимости можно рассматривать отдельно, но имеет смысл представить их на одном рисунке, поскольку ось абсцисс у них одна и та же.

Вначале исследуем осадительное титрование. В системе уравнений выражаем $[Ba^{2+}]=10^{-pX}$, остальные величины как обычно.

restart : with (RealDomain), solve :

$$\begin{aligned} f1 &:= 10^{-pX} \cdot x2 = 1.1e-10 : f2 := x3 \cdot x4 = 1e-14 : f3 := 10^{-pX} + x5 \\ &= \frac{0.1 \cdot V}{100 + V} : f4 := x2 + x5 = \frac{2 \cdot 0.1 \cdot 100}{100 + V} : f5 := 2 \cdot 10^{-pX} + \frac{2 \cdot 0.1 \cdot 100}{100 + V} \\ &+ x3 = 2 \cdot x2 + x4 : \end{aligned}$$

После операции по удалению лишних переменных получим зависимость $pX = pBa$ от объема титранта. Эта зависимость может быть выражена аналитически или графически.

Теперь исследуем кислотно - основное титрование. Обозначим $[H^+]=10^{-pX}$, остальные величины как обычно. Решаем систему, удаляем лишние переменные с помощью функции *eliminate* и получаем зависимость $pX = pH$ от объема. Приведем обе зависимости (кривые титрования) на одном рисунке (рис.4).

При раздельном определении более одного компонента в одной пробе, в том числе при проведении смешанного титрования визуальным индикаторным методом одной из основных проблем, которые необходимо решать, является умение избежать накладки окрасок последовательно применяемых индикаторов или учесть эту накладку (желательно с использованием растворов –

свидетелей). Чтобы надежнее распознать окраску второго индикатора, оптимальна ситуация, когда окраска второго забивает окраску первого.

`with(plots, implicitplot);` [\[implicitplot\]](#)

```
implicitplot([ (1. 10-pX V 10.-1.pX - 1.000000000 10-14 V + 100. 10-pX 10.-1.pX
+ 0.2000000000 V 10.-1.pX - 1.000000000 10-12 - 20. 10.-1.pX ) ,
(1. 10-pX V 10.-1.pX + 100. 10-pX 10.-1.pX - 0.1000000000 10-pX V
+ 20. 10-pX - 1.100000000 10-10 V - 1.100000000 10-8 ) ] , V=0
..220, pX=0 ..14, numpoints = 10000)
```

Рис.3. Кривая титрования 100 мл смеси (0.1 M HCl + 0.1 M CH₃COOH) раствором 0.1 M C₂H₅ONa в этаноле

Рис.4. Кривые смешанного титрования 100 мл смеси (0.1M H₂SO₄ + 0.1M Na₂SO₄) раствором 0.1M Ba(OH)₂ в воде

В нашем случае первую конечную точку титрования КТТ (кислотно – основного) можна зарегистрировать индикатором нейтральным красным (красная - янтарно-желтая), а после срабатывания первого индикатора – ввести в раствор индикатор метилтимоловый синий и хлорид аммония для перехода среды из сильнощелочной в среднещелочную. Во второй КТТ будет наблюдаться переход окраски второго индикатора в зеленую, хотя без накладки окраски первого индикатора метилтимоловый давал бы окраску синюю.

Заключение. Рассмотренный способ ускоренного построения кривых титрования требует в 2 – 4 раза меньших затрат времени по сравнению со способом, основанном на вычислении массива точек с использованием программы Maple. При этом вполне реально оценить визуально основные характеристики кривых и скачков на них без вычисления самих

характеристик. Ускоренный способ применим и для построения кривых смешанного титрования, в этом случае задача решается в несколько самостоятельных частей, результаты которых можно объединить на одном рисунке. Но рассмотренный ускоренный способ не рекомендуется для построения кривых редоксиметрического титрования, поскольку после удаления из системы лишних переменных целевое уравнение в этом случае получается слишком громоздким.

Список литературы:

1. Стецик В. В. Расчет и анализ ионных равновесий в аналитической химии / В. В. Стецик. – Харьков: ФЛП Мезина В. В., 2017. – 213 с.
2. Неділько С. А. Математичні методи в хімії / С. А. Неділько. – К.: Либідь, 2005. – 256 с.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
4. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
5. Индикаторы. Т.1 / Под ред. Э. Бишопа. – М.: Мир, 1976. – 496 с.

References:

1. Stetsyk V. V. Raschet i analiz ionnyh ravnovesij v analiticheskoy himii / V. V. Stetsyk. – Har'kov: FLP Mezina V. V., 2017. – 213 s. (In Russian).
2. Nedil'ko S. A. Matematichni методи v himii' / S. A. Nedil'ko. – K.: Libid', 2005. – 256 s. (in Ukrainian).
3. Lur'e Ju. Ju. Spravochnik po analiticheskoy himii / Ju. Ju. Lur'e. – M.: Himija, 1989. – 448 s. (In Russian).
4. Novyj spravochnik himika i tehnologa. Himicheskoe ravnovesie. Svojstva rastvorov / Pod red. S. A. Simanovoj. – SPb.: ANO NPO «Professional», 2004. – 998 s. (In Russian).
5. Indikatory. T.1 / Pod red. Je. Bishopa. – M.: Mir, 1976. – 496 s. (In Russian).